

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESSENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
10. Juli 2003 (10.07.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/056062 A2

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C23C 22/05,  
18/31, 18/48, 22/06, C25D 11/08, C09D 125/08, C25D  
3/56, C08G 8/10

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg,  
Dost, Altenburg, Geissler, Issenbruck, Theodor-Heuss-An-  
lage 12, 68165 Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/14786

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
27. Dezember 2002 (27.12.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 64 671.2 27. Dezember 2001 (27.12.2001) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

Veröffentlicht:

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FERNANDEZ GON-  
ZALEZ, Monica [ES/DE]; Steubenstr. 14, 69121 Heidel-  
berg (DE). JÄGER, Hans-Ulrich [DE/DE]; Erschigweg  
31, 67434 Neustadt (DE). NEUMANN, Peter [DE/DE];  
Poststrasse 28, 68309 Mannheim (DE). WITTELER, Hel-  
mut [DE/DE]; Im Höhnhausen 16, 67157 Wachenheim  
(DE).

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYMER DERIVATIVES FOR TREATING METALS

(54) Bezeichnung: DERIVATE VON POLYMEREN FÜR DIE METALLBEHANDLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a composition for treating metal surfaces and for separating metals or metal alloys from plastic surfaces, containing: a) at least one polymer as component A, made of a polymer containing amino groups (component Aa), at least one aromatic compound (component Ab), and optional aldehyde (component Ac); b) water or another solving agent suitable to solve, disperse, suspend, or emulsify the polymer as component B; c) optional surface-active compounds, dispersing agents, suspending agents, and/or emulsifiers as component C. The invention also relates to a method for treating a metal surface and a method for separating metals or metal alloys from a plastic surface, whereby the metal surface or plastic surface is brought into contact with a polymer (component A). Also disclosed are the use of polymers (component A) for treating metal surfaces and for separating metals or metal alloys from a plastic surface and polymers made of special components A'a, A'b, and A'c.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung zur Behandlung von Metalloberflächen sowie zur Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf Kunststoffoberflächen enthaltend: a) mindestens ein Polymer als Komponente A aufgebaut aus einem Aminogruppen enthaltenden Polymer (Komponente Aa), mindestens einer aromatischen Verbindung (Komponente Ab), und gegebenenfalls einem Aldehyd (Komponente Ac), b) Wasser oder ein anderes Lösungsmittel, das geeignet ist, das Polymer zu lösen, zu dispergieren, suspendieren oder zu emulgieren als Komponente B, c) gegebenenfalls oberflächenaktive Verbindungen, Dispergiermittel, Suspendiermittel und/oder Emulgiermittel als Komponente C. Des weiteren betrifft die Erfindungen Verfahren zur Behandlung einer Metalloberfläche, sowie ein Verfahren zur Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf einer Kunststoffoberfläche, worin die Metall- oder Kunststoffoberfläche mit einem Polymer (Komponente A) in Kontakt gebracht wird. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung von Polymeren (Komponente A) zur Behandlung von Metalloberflächen sowie zur Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf einer Kunststoffoberfläche und Polymere, aufgebaut aus speziellen Komponenten A'a, A'b und A'c.

500,313

WO 03/056062 A2

---

5                                    **Derivate von Polymeren für die Metallbehandlung**

---

Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen zur Behandlung von Metalloberflächen,  
10    Verfahren zur Korrosionsschutzbehandlung von Metalloberflächen, die Verwendung von  
Polymeren zur Behandlung von Metalloberflächen sowie für die Behandlung von  
Metalloberflächen geeignete Polymere. Des weiteren betrifft die Erfindung eine  
Zusammensetzung und ein Verfahren zur Abscheidung von Metallen oder  
Metallegierungen auf Kunststoffoberflächen.

15    Die Korrosion von Metallen stellt ein Problem bei der Herstellung, Verarbeitung und  
Verwendung von Gegenständen dar, die Metalle enthalten. Zur Verlangsamung oder  
Verhinderung der Korrosion werden daher Schutzfilme und Korrosionsinhibitoren  
eingesetzt. Während ein Schutzfilm permanent auf das Metall aufgebracht wird, wird ein  
20    Korrosionsinhibitor bevorzugt Stoffen, insbesondere flüssigen Mischungen zugesetzt, die  
bei Kontakt mit dem Metall Korrosion verursachen oder beschleunigen würden. Sowohl  
die Schutzfilme als auch die Korrosionsinhibitoren können in Form von Polymeren  
vorliegen bzw. Polymere enthalten. Besonders interessant sind Zusammensetzungen, in  
denen kein toxisches Chromat verwendet werden muß. Solche Zusammensetzungen sind  
25    bereits aus dem Stand der Technik bekannt.

US 4,992,116 betrifft wässrige chromfreie Zusammensetzungen und ein Verfahren zur  
Behandlung von Aluminium. Diese Zusammensetzungen enthalten Phosphationen, eine  
Verbindung enthaltend ein Element der Gruppe Zr, Ti, Hf und Si, basierend auf  
30    Fluorozirkon-, Fluorotitan-, Fluorohafnium- und Fluorokieselsäure. Des weiteren enthalten  
die Zusammensetzungen ein Polyphenol, das durch Mannich-Reaktion eines Amins mit  
einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyalkenylphenolen und  
Tanninen erhalten wird. Mit den genannten Zusammensetzungen behandelte

Aluminiumoberflächen zeigen gemäß US 4,992,116 eine ebenso gute Haftung und Korrosionsbeständigkeit wie Chrom enthaltende Zusammensetzungen.

WO 92/07973 betrifft chromfreie Korrosionsschutzmittel zur Behandlung von Aluminium  
5 bzw. Aluminiumlegierungen, die ein wasserlösliches oder in Wasser dispergierbares Polymer aufweisen. Bei den Zusammensetzungen gemäß WO 92/07973 handelt es sich um eine saure wässrige Lösung, die neben Wasser Fluorozirkonsäure, gegebenenfalls dispergiertes SiO<sub>2</sub>, ein von Wasser unterschiedliches Lösungsmittel, ein Tensid, sowie 3-(N-C<sub>1-4</sub>-Alkyl-N-2-hydroxyethylaminomethyl)-4-hydroxystyrol enthalten. Diese speziellen  
10 Zusammensetzungen sind gemäß WO 92/07973 besonders zur Behandlung von Aluminiumoberflächen geeignet.

DE-A 100 10 758 betrifft ein Verfahren zur korrosionsschützenden Behandlung von Fahrzeugkarosserien oder Haushaltsgeräten, die zumindest teilweise eine metallische  
15 Oberfläche aufweisen, die zumindest zu 90% aus Zink, Aluminium und/oder Magnesium und/oder Legierungen dieser Metalle untereinander oder mit anderen Legierungsbestandteilen besteht. Dieses Verfahren umfaßt die Reinigung, Passivierung und Lackierung der Oberflächen. Zum Passivieren wird eine wässrige Lösung eingesetzt, die neben komplexen Fluoriden von Ti, Zr, Hf, Si und/oder B organische Polymere enthält.  
20 Bei den eingesetzten organischen Polymeren handelt es sich bevorzugt um Poly-4-vinylphenolverbindungen. Diese Polyvinylverbindungen sind bevorzugt durch Kondensation eines Polyvinylphenols mit Formaldehyd oder Paraformaldehyd und einem sekundären organischen Amin erhältlich.

25 Aufgrund der Wichtigkeit und Anwendungsbreite von Korrosionsinhibitoren und Schutzfilmen für Metalloberflächen besteht ein großer Bedarf an Schutzfilmen und Korrosionsinhibitoren, deren Eigenschaftsspektren wie Haftung auf der Metalloberfläche, Inhibierungswirkung und hydrophober Charakter, den hohen Anforderungen, denen die behandelten Metalloberflächen gerecht werden müssen, genügen. Des weiteren sollen die  
30 Komponenten der Schutzfilme bzw. Korrosionsinhibitoren leicht und in genügender Menge zugänglich und möglichst preiswert sein.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung von Zusammensetzungen zur Oberflächenbehandlung von Metallen, die wenigstens eine der folgenden  
35 Verbesserungen der Metalloberfläche zur Folge hat: verbesserter Korrosionsschutz, verbesserte Haftung für nachfolgende Vergütungsschichten (z. B. Lackierung oder

Metallabscheidung), Passivierung, glattere Oberfläche (beim Glänzen, Beizen, Elektropolieren). Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist weiterhin die Bereitstellung von Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Metallen und von als Komponenten für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen geeigneten Polymeren, die den genannten

5 Anforderungen genügen. Ferner sollen mit der vorliegenden Erfindung Zusätze für die Abscheidung von Metallen zur Verfügung gestellt werden. Des weiteren sollen Zusammensetzungen und Verfahren zur Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf Kunststoffoberflächen bereitgestellt werden.

10 Diese Aufgabe wird gelöst durch eine Zusammensetzung zur Behandlung von Metalloberflächen enthaltend:

a) mindestens ein Polymer als Komponente A aufgebaut aus

aa) mindestens einem Aminogruppen enthaltenden Polymer als Komponente Aa;

15 ab) mindestens einer aromatischen Verbindung als Komponente Ab, die ein Phenol oder Chinon ist oder eine phenolische oder chinoide Struktureinheit aufweist;

ac) gegebenenfalls einem Aldehyd als Komponente Ac;

20 b) Wasser oder ein anderes Lösungsmittel, das geeignet ist, das Polymer (Komponente A) zu lösen oder zu dispergieren, suspendieren oder zu emulgieren als Komponente B;

25 c) gegebenenfalls oberflächenaktive Verbindungen, Dispergiermittel, Suspendiermittel und/oder Emulgiermittel als Komponente C.

Diese erfindungsgemäße Zusammensetzung kann in allen Verfahren zur Metallbehandlung eingesetzt werden, insbesondere in solchen, bei denen Korrosion einer Metalloberfläche auftreten kann. Solche Verfahren sind beispielsweise die Passivierung, insbesondere

30 Phosphatierung von Metalloberflächen, bevorzugt chromatfrei, das Beizen von Metalloberflächen, die Versiegelung von Metalloberflächen sowie die Metallabscheidung auf Metalloberflächen, zum Beispiel durch Vernickeln, Verzinken, Verzinnen, Verkupfern oder Legierungsabscheidungen. Des weiteren können die Zusammensetzungen zur Herstellung von Lacken oder Rostumwandlern eingesetzt werden. In den genannten

35 Verfahren, insbesondere bei der Passivierung von Metalloberflächen und der Abscheidung von Metallen auf Metalloberflächen bewirken die Zusammensetzungen enthaltend das

erfindungsgemäß eingesetzte Polymer (Komponente A) eine gute Inhibierungswirkung und gute Haftung von Schutzfilmen bzw. von einer darüber aufgetragenen Vergütungsschicht (z.B. Lackschicht oder chemisch oder elektrochemisch abgeschiedenen Metallschichten) auf der Metalloberfläche. Des weiteren können die erfindungsgemäßen Zusammen-  
5 setzungen zur Abscheidung von Metallen auf Kunststoffoberflächen eingesetzt werden, beispielsweise bei der Leiterplattenherstellung.

Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen um korrosionsinhibierende Zusammensetzungen, die in Verfahren zur Oberflächenbehandlung  
10 von Metallen eingesetzt werden, in denen eine Korrosion der Metalloberfläche auftreten kann oder die die Korrosion verhindern sollen.

Geeignete Metalloberflächen sind im allgemeinen technisch übliche Werkstoffe  
15 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminium- und Magnesiumlegierungen, Stahl, Kupfer, Zink, Zinn, Nickel, Chrom und technisch übliche Legierungen dieser Metalle. Weitere geeignete Metalloberflächen sind Edelmetalle, insbesondere Gold und Silber und ihre Legierungen. Weiterhin geeignet sind im allgemeinen technisch übliche Metallüberzüge, die chemisch oder  
20 elektrochemisch hergestellt werden können, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zink und dessen Legierungen, bevorzugt metallisches Zink, Zink/Eisen-, Zink/Nickel-, Zink/Mangan- oder Zink/Cobalt-Legierungen, Zinn und dessen Legierungen, bevorzugt metallisches Zinn, Legierungen des Zinns, die Cu, Sb, Pb, Ag, Bi und Zn enthalten,  
25 besonders bevorzugt solche, die als Lote, beispielsweise in der Herstellung und Verarbeitung von Leiterplatten, eingesetzt werden und Kupfer bevorzugt in der Form, in der es auf Leiterplatten und metallisierten Kunststoffteilen eingesetzt wird.

Werden die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zum Beizen oder Passivieren, insbesondere Phosphatieren von Metalloberflächen eingesetzt, so sind Metalloberflächen  
30 aus Stahl, Gußeisen, Zink, Aluminium, Magnesium und/oder Legierungen dieser Metalle untereinander oder mit anderen Legierungsbestandteilen bevorzugt. Besonders bevorzugt sind in diesen Fällen Zink und Aluminium sowie Legierungen dieser Metalle mit anderen Legierungsbestandteilen.

35 Werden die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Abscheidung von Metallen auf Metalloberflächen eingesetzt, so sind beim Verzinken und Abscheiden von Zink-

legierungen sowie beim Verkupfern und Vernickeln Stahloberflächen bevorzugt und beim Verzinnen (auch Sn-Legierungen) Kupfer und Stahl.

Es ist denkbar, die erfindungsgemäße Zusammensetzung zur Behandlung von Metalloberflächen einzusetzen, die nicht vorbehandelt sind. Bevorzugt ist es jedoch, daß die Metalloberflächen zumindest vor einer Behandlung mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung gereinigt wurden. Die Reinigung umfaßt dabei bevorzugt unter anderem eine Entfettung der Metalloberfläche. Geeignete Reinigungs- bzw. Entfettungsverfahren sind dem Fachmann bekannt. Es ist auch möglich, die erfindungsgemäße Zusammensetzung in einem Verfahrensschritt im Anschluß an ein Beizen oder eine Passivierung der Metalloberfläche, zum Beispiel in einem Lackierungsschritt, einzusetzen. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch als Reiniger-, Beiz- und Polierformulierungen verwendet werden, die dem Fachmann bekannte Zusätze enthalten und in entsprechenden Verfahren eingesetzt werden können.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können weiterhin zur Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf Kunststoffoberflächen eingesetzt werden. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind daher Zusammensetzungen zur Abscheidung von Metallen auf Kunststoffoberflächen enthaltend:

- a) mindestens ein Polymer als Komponente A aufgebaut aus
  - aa) mindestens einem Aminogruppen enthaltenden Polymer als Komponente Aa;
  - ab) mindestens einer aromatischen Verbindung als Komponente Ab, die ein Phenol oder Chinon ist oder eine phenolische oder chinoide Struktureinheit aufweist;
  - ac) gegebenenfalls einem Aldehyd als Komponente Ac;
- b) Wasser oder ein anderes Lösungsmittel, das geeignet ist, das Polymer (Komponente A) zu lösen oder zu dispergieren, suspendieren oder zu emulgieren als Komponente B;
- c) gegebenenfalls oberflächenaktive Verbindungen, Dispergiermittel, Suspendiermittel und/oder Emulgiermittel als Komponente C.

Bevorzugt sind Zusammensetzungen, die zum Vernickeln und Verkupfern von Kunststoffoberflächen geeignet sind, beispielsweise zum Verkupfern bei der

Leiterplattenherstellung. Die Kunststoffoberflächen werden mit technisch üblichen Verfahren für die Metallisierung vorbereitet. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen dienen zur Metallisierung des Kunststoffs, können aber gegebenenfalls auch bei der Vorbehandlung für die Metallisierung zum Einsatz kommen.

5

Unter Zusammensetzungen sind im Sinne der vorliegenden Anmeldung sowohl die einsatzfertigen Zusammensetzungen als auch Konzentrate zu verstehen. Die im folgenden für die einzelnen Komponenten angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf die einsatzfertigen Zusammensetzungen. Dem Fachmann ist jedoch bekannt, daß die

10

Konzentrationen der einzelnen Komponenten in Konzentraten entsprechend höher sind.

#### *Komponente A*

Die Komponente A ist ein Polymer aufgebaut aus mindestens einem Aminogruppen enthaltenden Polymer als Komponente Aa und mindestens einer aromatischen Verbindung als Komponente Ab, die ein Phenol oder Chinon ist oder eine phenolische oder chinoide Struktureinheit aufweist. Gegebenenfalls enthält das Polymer als Komponente Ac einen aus einer Umsetzung mit einem Aldehyd hervorgegangenen Baustein.

15

20

Unter Polymeren sollen im allgemeinen solche Verbindungen verstanden werden, die mindestens drei Wiederholungseinheiten, bevorzugt mehr als 10 Wiederholungseinheiten aufweisen. Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts der erfindungsgemäß eingesetzten Polymere beträgt im allgemeinen 500 bis 5 000 000 g/mol, bevorzugt 1000 bis 1 500 000 g/mol. Das Polymer kann auch vernetzt sein, so daß sich kein Molekulargewicht angeben

25

läßt, obwohl das Polymer in technisch üblichen Lösungsmitteln dispergiert, emulgiert oder suspendiert werden kann.

#### *Komponente Aa*

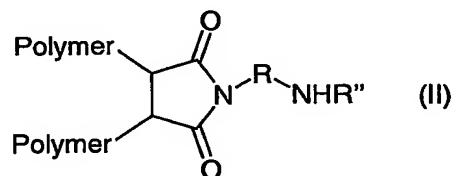
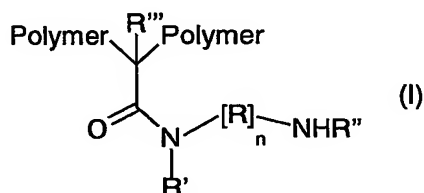
Die Komponente Aa ist ein Aminogruppen enthaltendes Polymer. Bevorzugt eingesetzte Polymere sind Polyethylenimin, Polyvinylamin, Poly(vinylformamid-co-vinylamin), Polylysin und Polyaminostyrol. Des weiteren sind Derivate von Polyaminen geeignet, die noch Aminogruppen aufweisen, beispielsweise die Reaktionsprodukte von Polyaminen mit Carbonsäuren bzw. Sulfonsäuren oder Carboxymethylierungsprodukte von Polyaminen.

30

35

Weitere geeignete und besonders bevorzugte Polymere sind aminogruppenhaltige Derivate von Polycarboxylaten, insbesondere die Reaktionsprodukte von Diaminen und

Copolymeren, die Maleinsäure-, Acrylsäure- oder Methacrylsäure-Wiederholungseinheiten enthalten, wie die Umsetzungsprodukte von Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren mit Diaminen. Ganz besonders bevorzugt sind Polymere der Formeln (I) und (II):



5

Darin ist R ein organischer Rest, bevorzugt ein Alkyl-, Cykloalkyl-, Arylen-, Arylalkyl- oder Alkylarylenrest. Dieser Rest kann durch Heteroatome unterbrochen oder beliebig substituiert sein, wobei geeignete Substituenten Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Arylalkylreste sind, die wiederum durch Heteroatome unterbrochen oder mit heteroatomhaltigen Gruppen substituiert sein können. Bevorzugt ist R ein C<sub>2-32</sub>-Alkylrest, besonders bevorzugt ein C<sub>2-14</sub>-Alkylrest, der durch Heteroatome ausgewählt aus -N- und -O- unterbrochen sein kann und C<sub>1-6</sub>-Alkylreste oder heteroatomhaltige Gruppen, z.B. Aminogruppen, tragen kann. Besonders bevorzugte Reste sind Ethyl-, n-Butyl- und n-Hexylreste.

15 R', R'' und R''' bedeuten unabhängig voneinander Wasserstoff oder beliebige organische Reste. Geeignete organische Reste sind im allgemeinen Alkyl-, Cykloalkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkylaryl- und Arylalkylreste, die gegebenenfalls durch Heteroatome unterbrochen bzw. mit heteroatomhaltigen Gruppen substituiert sein können. Bevorzugt bedeuten R', R'' und R''' unabhängig voneinander Wasserstoff oder Kohlenwasserstoff, besonders  
20 bevorzugt Wasserstoff, C<sub>1-6</sub>-Alkyl, C<sub>6-10</sub>-Aryl, ganz besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, i-Propyl, n-Propyl, Phenyl.

Die Aminogruppen enthaltenden Polymere sind kommerziell verfügbar (Polyethylenimin, Polyvinylamin) oder können nach dem Fachmann bekannten Methoden hergestellt werden. Geeignete Verfahren zur Herstellung von Polyvinylamin sind z.B. in EP-A 216 387, DE-A 38 42 820, DE-A 195 266 26, DE-A 195 159 43 offenbart. Die besonders bevorzugt eingesetzten Polymere der Formeln (I) und (II) sind beispielsweise gemäß dem in US 4,046,748 offenbarten Verfahren herstellbar.

30

Es ist auch möglich, das Polymer in einer Mischung mit niedermolekularen Aminen einzusetzen. Geeignete niedermolekulare Amine sind dabei ausgewählt aus der Gruppe



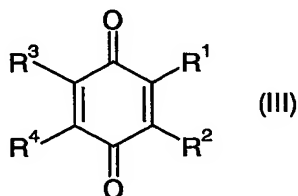
bestehend aus Ethylendiamin,  $\text{H}_2\text{N}(-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH})_n-\text{H}$  mit  $n = 2-4$ ,  $\text{H}_2\text{N}(-\text{CH}_2)_n-\text{H}$  mit  $n = 1-18$ , bevorzugt  $n = 2,3,4,6,8,10,12$ .

Die Aminogruppen enthaltenden Polymere liegen im allgemeinen in entsalzter Form vor. Im Fall von Copolymeren, die Vinylamin- und Vinylformamid-Wiederholungseinheiten aufweisen, liegt der Hydrolysegrad im allgemeinen bei 0,5 bis 100 %, bevorzugt bei 50 bis 100 %.

### *Komponente Ab*

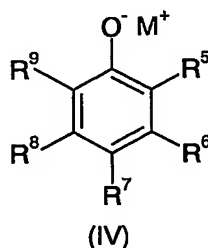
- 10 Die Komponente Ab ist ein Phenol oder Chinon oder eine Verbindung, die eine phenolische oder chinoidische Struktureinheit aufweist.

Geeignete Chinone oder Chinon-Derivate sind im allgemeinen von o-Benzochinon oder von p-Benzochinon abgeleitete Systeme. Bevorzugt werden von p-Benzochinon abgeleitete Systeme eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (III):



- worin  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Alkenyl-, Cykloalkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Arylalkylreste sein können. Bevorzugt sind  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^4$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ -bis  $\text{C}_{14}$ -Alkylreste,  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_{14}$ -Alkenylreste,  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{14}$ -Arylreste oder  $\text{C}_5$ - bis  $\text{C}_{16}$ -Cykloalkylreste. Es ist weiterhin möglich, daß  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  und/oder  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  jeweils gemeinsam einen zyklischen Rest bilden, der gesättigt oder ungesättigt sein kann. Bevorzugt handelt es sich bei diesem zyklischen Rest um einen Zyklus aus insgesamt sechs Kohlenstoffatomen, wobei zwei Kohlenstoffatome aus dem Grundgerüst in Formel (III) stammen. Die genannten Reste können wiederum mit Alkyl-, Alkenyl-, Cykloalkyl-, Aryl-, Arylalkyl- oder Alkylarylresten substituiert sein bzw. durch Heteroatome unterbrochen oder mit heteroatomhaltigen Gruppen substituiert sein. Besonders bevorzugt bedeuten die Reste  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^4$  in Formel (III) unabhängig voneinander Wasserstoff und Methyl, Besonders bevorzugt eingesetzte Verbindungen der Formel (III) sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Benzochinon, 2,3,5-Trimethylbenzochinon, 2,6-Dimethylbenzochinon, Naphthochinon und Anthrachinon.

Geeignete Phenole oder Verbindungen, die eine phenolische oder chinoide Struktureinheit aufweisen, sind Verbindungen der allgemeinen Formel (IV):



5 Darin haben die Reste  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^9$  unabhängig voneinander die für  $R^1$  bis  $R^4$  angegebene Bedeutung. Des weiteren können die Reste  $R^5$  und  $R^6$ , bzw.  $R^6$  und  $R^7$ , bzw.  $R^7$  und  $R^8$ , bzw.  $R^8$  und  $R^9$  gemeinsam einen zyklischen Rest bilden, wie er für  $R^1$  und  $R^2$  bzw.  $R^3$  und  $R^4$  definiert ist. Des weiteren können ein oder zwei der Reste  $R^5$  bis  $R^9$ - $O^-M^+$  bedeuten.

10

$M^+$  in Formel (IV) bedeutet Wasserstoff oder ein Kation. Im allgemeinen ist  $M^+$  ein Alkalimetallkation, bevorzugt ein Natrium oder Kaliumion. Es ist jedoch auch denkbar, daß  $M^+$  ein zwei- oder mehrwertiges Kation, bevorzugt ein Erdalkalimetallkation oder Zn, Mn oder Cr(III), besonders bevorzugt Magnesium oder Calcium ist.

15

Neben den genannten Resten können  $R^5$  bis  $R^9$  des weiteren -  $SO_3^-M^+$ , -  $NO_2$ , Halogen, -  $COO^-M^+$ , - $C(O)R'''$  (worin  $R'''$  Wasserstoff, ein Alkyl-, Aryl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- oder Alkarylrest ist), - $N(R''')_2$ , - $OR'''$  oder -SH oder andere funktionelle Gruppen, die dem Fachmann bekannt sind, bedeuten. Im allgemeinen weist lediglich einer der Reste  $R^5$  bis  $R^9$  eine der letztgenannten Bedeutungen auf.

20

Bevorzugte Verbindungen der Formel (IV) sind 1-, 2- oder 3-wertige Phenole, die mit den vorstehend genannten Resten substituiert sein können. Dabei sind neben den genannten phenolischen Verbindungen auch ihre Salze geeignet.

25

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (IV) sind Phenol, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, Dihydroxydiphenylsulfoxid, Phenolsulfonsäure, 1,4-Dihydroxynaphthalin, Nitrophenol, (N,N-Dimethylamino)-1-phenol, Hydroxythioanisol, Pyrogallol, Phloroglucin, 1,2,4-Trihydroxybenzol, 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon, Salicylsäure, 2,3-Dihydroxybenzoesäure, 2,4-Dihydroxybenzoesäure, 2,5-Dihydroxybenzoesäure, Trihydroxybenzoesäuren wie beispielsweise Gallusäure, Alkylsalicylate wie beispielsweise Ethylsalicylat, Alkyl-3,4-dihydroxybenzoate wie beispielsweise Ethyl-3,4-

30

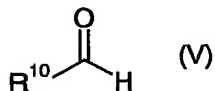
dihydroxybenzoate, Alkylgallate wie beispielsweise Propylgallat, 2,3-Dihydroxybenzaldehyd, 2,4-Dihydroxybenzaldehyd, 2,5-Dihydroxybenzaldehyd, 2,3,4-Trihydroxybenzaldehyd, ((4-tert. Butyl-2,6-dimethyl-3-hydroxy)-benzyl)-imidazolin, (s)-2-(3,4-Dihydroxybenzyl)-2-hydrazinopropionsaeure, 1,2-Dihydroxy-4-tert. butylbenzol, 2-(4-Hydroxyphenoxy)-propionsaeure, 2-(4-Hydroxyphenyl)-ethylamin, 2-(4-Hydroxyphenyl)-ethylamin, 2,3,5-Trimethylbenzol-1,4-diol, 2,3-Dihydro-1,4-dihydroxyanthrachinon, 2,4-Dichlorphenol, 2,5-Dihydroxy-toluol, 2,5-Dimethylphenol, 2,5-Di-tert. pentyl-hydrochinon, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 2-Allylphenol, 2-Amino-4,6-dinitrophenol, 2-Hydroxy-3-methylbenzoesaeure, 2-Hydroxyacetophenon, 2-Hydroxyanthrachinon, 2-Hydroxybenzaldehyd, 2-Hydroxybenzoesaeure-methylester, 2-Hydroxyphenyllessigsaeure, 2-Hydroxyphenyl-methylcarbamate, 2-Naphthol-3,6-disulfosaeure, 2-tert. Butyl-4-methylphenol, 2-tert. Butyl-hydrochinon, 3,5-Di-tert. butyl-4-hydroxytoluol, 3-Aminophenol, 3-Carboxy-2-hydroxynaphthalin, 3-Methylphenol, 3-tert. Butyl-4-hydroxy-anisol, 4-(2-((3,4-(Hydroxyphenyl)1-methylpropyl)amino)-ethyl)1,2-dihydroxybenzol, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 4-Acetylamino-1-hydroxybenzol, 4-Chlorphenol, 4-Diazo-3-hydroxynaphthalin-1-sulfonsaeure, 4-Hydroxyacetophenon, 4-Hydroxybenzoesaeure, 4-Hydroxybenzoesaeure-propylester, 4-Hydroxybenzophenon, 4-Hydroxymandelsaeure, 4-Methoxyphenol, 4-Methylphenol, 4-Nitro-2-aminophenol-6-sulfosaeure, 5-Chlor-2-hydroxytoluol, 5-Nitro-2-aminophenol, 6-Acetylamino-2-amino-1-hydroxybenzol-4-sulfonsaeure, 6-Hydroxynaphthalin-2-sulfosaeure, 8-Hydroxy-2-methyl-chinolin, 8-Hydroxychinolin, Adrenalin, alpha-Tocopherol, Amylmetacresol, Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon, Bisphenol A, Brenzkatechin, Dopamin, Estradiol, Hydrochinon, Isatinbiskresol, N,N-Bis-(hydroxyethyl)-4-hydroxyanilin, N,N-Diethyl-m-aminophenol, N,N-Dimethyl-2-(4-hydroxyphenyl)-ethylamin-sulfat, N,N-Dimethyl-4-hydroxyphenylethylamin, N,N'-Di-salicylal-ethylendiamin, Octadecyl-3-(3,5-di-tert. butyl-4- hydroxyphenyl)-propionat, Octylphenol, p-Dodecylphenol, p-Isononylphenol. Neben den oben genannten phenolischen Verbindungen sind auch ihre Salze geeignet.

Besonders bevorzugt werden Phenol und Brenzkatechin eingesetzt.

### *Komponente Ac*

Das Polymer (Komponente A) ist gegebenenfalls aus einem Aldehyd als weiterer Komponente, Komponente Ac, aufgebaut. Diese weitere Komponente ist zum Beispiel dann vorhanden, wenn das Polymer durch Mannich-Reaktion hergestellt wird. Im

allgemeinen sind alle Aldehyde als Komponente Ac geeignet. Bevorzugt werden Aldehyde der Formel (V) eingesetzt.

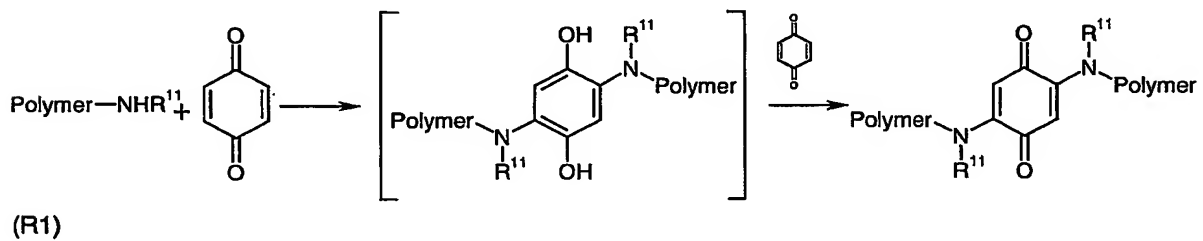


Darin bedeutet R<sup>10</sup> Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Cykloalkyl, Aryl, Aralkyl und Alkaryl. Dabei ist es möglich, daß der Rest R<sup>10</sup> durch Heteroatome bzw. heteroatomtragende Gruppen substituiert ist. Des weiteren ist es möglich, daß die für R<sup>10</sup> genannten Reste durch Heteroatome unterbrochen sind. Bevorzugt ist R<sup>10</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub> - 14- Alkyl, C<sub>1</sub> - 14 - Alkenyl, C<sub>5</sub> - 16 - Cykloalkyl, C<sub>6</sub> - 14 - Aryl, C<sub>7</sub> - 14 - Aralkyl oder C<sub>7</sub> - 18 - Alkaryl. Diese können durch heteroatomhaltige Reste ausgewählt der Gruppe bestehend aus Halogen, bevorzugt Chlor oder Brom, NO<sub>2</sub>, SH, OH, Acetyl, Carboxyl, (-C(O)-Phenyl) substituiert oder durch Heteroatome unterbrochen sein. Der Rest R<sup>10</sup> kann wiederum auch selbst mit Alkyl-, Cykloalkyl-, Aryl-, Alkaryl oder Aralkylresten substituiert sein, der wiederum heteroatomhaltige Gruppen tragen kann bzw. dessen Kette bzw. Zyklus durch Heteroatome unterbrochen sein kann.

Als Komponente Ac ist besonders bevorzugt mindestens eine Komponente ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Formaldehyd, Ethanal, Propanal, Butanal, Citronellal, Benzaldehyd, 2-Chlorbenzaldehyd, 2-Hydroxybenzaldehyd, 2-Propenal, 3,3-Dimethylacrolein, 4-Methylbenzaldehyd, 4-(1,1-dimethylethyl)-benzaldehyd, Anisaldehyd, 4-Chlorbenzaldehyd, 3-Hydroxy-2,2-dimethylpropanal, 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal, N-Hexanal, 2-Furfural, 3-Methyl-4-oxo-2-butensaeure-methylester, 3-Methylbutanal, 2-Ethylhexanal, 2-Methylpropanal, 2-Phenylpropionaldehyd, 3,7-Dimethylocta-2,6-dien-1-al, 4-(1,1-Dimethylethyl)-alpha-methylbenzpropanal, Pentanal, 2-Methyl-pentanal, 2-Methyl-2-pentenal, 3-Acetyloxy-2-methylpropanal, 4-Acetoxy-2-methyl-2-butenal, 3-Formylpinan, 4-Benzoyloxy-benzaldehyd, 2-Methyl-4,4-diacetoxy-2-butenal, 2-Methyl-2-Propenal, Terephthaldialdehyd, 3-(4-methylphenyl)-2-Methyl-2-Propenal, 4-Formylbenzoesaeure, 3-Nitrobenzaldehyd, 3-Formyl-4-methyl-tetrahydropyran, 2-Methyl-3-methylthiopropional, 2-Formyl-2-methylpropionsaeuremethylester, o-Phthaldialdehyd, Retinal, 3-(4-Methoxyphenyl)-2-methyl-2-propenal, 2,3-Diphenylpropenal, 3-Formyl-2-methylpropionsaeuremethylester und Zimtaldehyd.

Die Polymere (Komponente A) können nach dem Fachmann bekannten Methoden hergestellt werden. Bevorzugt sind Polymere, die durch Michael-Reaktion (R1) erhalten

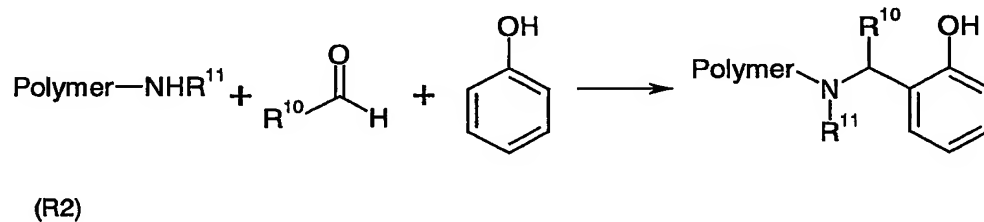
werden und solche, die bei Hinzunahme eines geeigneten Aldehyds (Komponente Ac) im Sinne einer Mannich-Reaktion (R2) erhalten werden. Im folgenden ist eine Michael-Reaktion (R1) am Beispiel von Benzochinon dargestellt:



5

Darin bedeutet  $R^{11}$  Wasserstoff oder einen organischen Rest in Abhängigkeit von dem eingesetzten Aminogruppen enthaltenden Polymer (Komponente Aa). Bevorzugt ist  $R^{11}$  Wasserstoff oder Methyl.

- 10 Die ebenfalls bevorzugt zur Herstellung der Polymere (Komponente A) eingesetzte Mannich-Reaktion (R2) ist im folgenden am Beispiel von Phenol dargestellt:



Die Bedeutungen für  $R^{10}$  und  $R^{11}$  sind bereits vorstehend angegeben.

- 15 Die Komponente A wird in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen im allgemeinen in einer Menge von 0,01 bis 400 g/l, bevorzugt von 0,2 bis 100 g/l, besonders bevorzugt von 1 bis 50 g/l, bezogen auf jeweils einen Liter der Zusammensetzung, eingesetzt. Die genaue Menge der Komponente A ist dabei von dem jeweiligen Verfahren zur Behandlung von Metalloberflächen sowie von der jeweiligen Metalloberfläche abhängig.

20

#### Komponente B

Die Komponente B ist Wasser oder ein anderes Lösungsmittel, das geeignet ist, das Polymer (Komponente A) zu lösen oder zu dispergieren, suspendieren oder zu emulgieren.

Geeignete andere Lösungsmittel neben Wasser sind beispielsweise aliphatische oder aromatische Lösungsmittel wie Benzol, Toluol und Xylol, halogenierte Lösungsmittel wie Methylenchlorid und Chloroform, Alkohole wie Methanol und Ethanol, Ether, wie Diethylether und Tetrahydrofuran, Polyether, insbesondere Polyethylenglykol, Ketone, wie Aceton, sowie Mischungen dieser Lösungsmittel untereinander und/oder mit Wasser. Besonders bevorzugt wird ausschließlich Wasser als Lösungsmittel eingesetzt.

Der pH ist durch die Art der Applikation bestimmt. Beispielsweise sind Beizen und Phosphatierungsbäder im allgemeinen stark sauer und galvanische Bäder je nach Art des Bades basisch oder sauer. Für die bestimmten Applikationen geeignete pH-Werte sind dem Fachmann bekannt..

Die Menge an Wasser oder einem anderen Lösungsmittel ist abhängig davon, ob die erfindungsgemäße Zusammensetzung eine einsatzfertige Zusammensetzung oder ein Konzentrat ist, sowie vom jeweiligen Einsatzzweck. Grundsätzlich ergibt sich die Menge aus den für die einsatzfertige Zusammensetzung angegebenen Konzentrationen der einzelnen Komponenten.

### *Komponente C*

Gegebenenfalls kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung zusätzlich oberflächenaktive Verbindungen, Emulgiermittel und/oder Dispergiermittel enthalten. Geeignete oberflächenaktive Verbindungen sind Tenside, die kationisch, anionisch, zwitterionisch oder nichtionisch sein können. Geeignete Tenside sind beispielsweise Alkyl- und Alkenylalkoxylate vom Typ  $R-EO_n/PO_m$  wobei R im allgemeinen lineare oder verzweigte  $C_6-C_{30}$ -Alkylreste, bevorzugt  $C_8-C_{20}$ - Alkylreste sind und EO für eine Ethylenoxid-Einheit und PO für eine Propylenoxid-Einheit steht, wobei EO und PO in beliebiger Reihenfolge angeordnet sein können und n und m unabhängig voneinander  $> 1$  und  $< 100$  sind, bevorzugt  $> 3$  und  $< 50$ , z.B. Emulan®, Lutensol® und Plurafac® (der BASF), Alkylphenolethoxylate, EO/PO-Blockcopolymere (Pluronic®, der BASF), Alkylethersulfate und Alkyammoniumsalze, sog. Quats.

Die Menge dieser Komponenten in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung beträgt im allgemeinen 0,01-100 g/l, bevorzugt 0,1 bis 20 g/l.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die erfindungsgemäße Zusammensetzung zur Behandlung von Metalloberflächen eingesetzt und enthält zusätzlich zu den Komponenten A, B und gegebenenfalls C:

- 5 d) mindestens ein Salz, eine Säure oder eine Base basierend auf Übergangsmetallkationen, Übergangsmetalloxoanionen, Fluorometallaten oder Lantanoiden als Komponente D, und/oder
- e) mindestens eine Säure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphorsäure, Schwefelsäure, Sulfonsäuren, Salpetersäure, Flußsäure und Salzsäure als Komponente E
- 10 und/oder
- f) mindestens einen weiteren Korrosionsinhibitor als Komponente F, und/oder
- g) Verbindungen des Ce, Ni, Co, V, Fe, Zn, Zr, Ca, Mn, Mo, W, Cr und/oder Bi als Komponente G,
- 15 und/oder
- h) weitere Hilfs- und Zusatzstoffe als Komponente H.

Diese Zusammensetzungen eignen sich insbesondere zum Beizen oder zum Passivieren, insbesondere Phosphatieren oder als Rostumwandler für die in der vorliegenden

20 Anmeldung genannten Metalloberflächen.

#### *Komponente D*

25 Als Komponente D sind Salze, Säuren und Basen basierend auf Übergangsmetallkationen, Übergangsmetalloxoanionen, Fluorometallaten oder Lanthanoiden geeignet. Geeignete Übergangsmetallkationen sind insbesondere Fluorometallate des Ti (IV), Zr (IV), Hf (IV) und/oder des Si (IV), geeignete Lanthanoide insbesondere Ce. Des weiteren sind Wolframate und Molybdate geeignet.

30

Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Anmeldung, enthaltend die Komponente D sind insbesondere dazu geeignet, entweder eine korrosionsschützende Schicht auf einer Metalloberfläche abzuscheiden oder die korrosionsschützende Wirkung einer bereits auf der Metalloberfläche abgeschiedenen Korrosionsschicht zu verstärken. Die

35 erfindungsgemäß eingesetzten Polymere (Komponente A) weisen in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eine hervorragende Korrosionsschutzwirkung auf.

Die Menge der Komponente D beträgt - falls die Komponente D in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten ist - bevorzugt 0,02 bis 20 g/l.

#### 5 *Komponente E*

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können neben oder anstelle der Komponente D des weiteren mindestens eine Säure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphorsäure, Schwefelsäure, Sulfonsäuren wie Methansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 10 Allylsulfonsäure, m-Nitrobenzolsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure und Derivaten davon, Salpetersäure, Flußsäure und Salzsäure enthalten. Die Art der eingesetzten Säure ist dabei abhängig von der Art der Behandlung der Metalloberfläche. So wird Phosphorsäure im allgemeinen in Phosphatierungsbädern zur Phosphatierung von Stahl-Oberflächen eingesetzt. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung ist in diesem Falle eine 15 Phosphatierlösung. Dabei unterscheidet man zwischen sogenannten "nicht schichtbildenden" Phosphatierlösungen, das sind Lösungen, die keine zweiwertigen Metalle aufweisen. Solche "nicht schichtbildenden" Phosphatierlösungen liegen beispielsweise in Form einer Eisenphosphatierlösung vor. Enthalten die Phosphatierlösungen Ionen zweiwertiger Metalle, z. B. Zink und/oder Mangan, liegen die 20 Phosphatierlösungen als sogenannte "schicht bildende" Phosphatierlösungen vor. Salpetersäure enthaltende Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Anmeldung sind insbesondere zur Oberflächenbehandlung von Zink und seinen Legierungen geeignet, während Flußsäure enthaltende Zusammensetzungen insbesondere zur Oberflächenbehandlung von Aluminium und seinen Legierungen geeignet sind.

25

Die Menge an eingesetzter Säure kann je nach Anwendungsgebiet variieren. Im allgemeinen werden - falls die Komponente E in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten ist - 0,2 bis 200 g/l, bevorzugt 2 bis 100 g/l, der Komponente E eingesetzt.

30

#### *Komponente F*

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können neben oder anstelle der Komponenten D und/oder E mindestens einen weiteren Korrosionsinhibitor enthalten. 35 Geeignete Korrosionsinhibitoren sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Butindiol, Benztriazol, Aldehyden, Amincarboxylaten, Amino- und Nitrophenolen, Aminoalkoholen,



- Aminobenzimidazol, Aminoimidazolinen, Aminotriazol, Benzimidazolaminen, Benzothiazolen, Derivaten des Benztriazols, Borsäureestern mit verschiedenen Alkanolaminen wie beispielsweise Borsäurediethanolaminester, Carbonsäuren und ihren Estern, Chinolinderivaten, Dibenzylsulfoxid, Dicarbonsäuren und ihren Estern, Diisobutenylbernsteinsäure, Dithiophosphonsäure, Fettaminen und Fettsäureamiden, Guanidin-  
5 derivaten, Harnstoff und seinen Derivaten, Laurylpyridiniumchlorid, Maleinsäureamiden, Mercaptobenzimidazol, N-2-Ethylhexyl-3-aminosulfopropionsäure, Phosphoniumsalzen, Phthalsäureamiden, Amin- und Natrium- neutralisierten Phosphorsäureestern von Alkylalkoholen sowie diesen Phosphorsäureestern selbst, Phosphorsäureestern von Polyalkoxy-  
10 laten und hier insbesondere von Polyethylenglykol, Polyetheraminen, Sulfoniumsalzen, Sulfonsäuren wie beispielsweise Methansulfonsäure, Thioethern, Thioharnstoffen, Thiuramidsulfiden, Zimtsäure und ihren Derivaten, Zinkphosphaten und -silikaten, Zirkonphosphaten und -silikaten.
- 15 Bevorzugt werden als weitere Korrosionsinhibitoren Butindiol und Benztriazol (insbesondere bei der Oberflächenbehandlung von Kupfer) eingesetzt.

Die Korrosionsinhibitoren werden - falls sie überhaupt in den Zusammensetzungen eingesetzt werden - in einer Menge von im allgemeinen 0,01 bis 50 g/l, bevorzugt 0,1 bis  
20 20 g/l, besonders bevorzugt 1 bis 10 g/l eingesetzt.

#### *Komponente G*

- Neben oder gegebenenfalls anstelle der genannten Komponenten können des weiteren  
25 Verbindungen des Ce, Ni, Co, V, Fe, Zn, Zr, Ca, Mn, Mo, W, Cr und/oder Bi eingesetzt werden. Im allgemeinen führt der erfindungsgemäße Einsatz der Komponente A in den Zusammensetzungen zu so guten Korrosionsschutzeigenschaften, daß der Zusatz der genannten Verbindungen nicht erforderlich ist. Bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Cr(VI)-frei. Falls die genannten Verbindungen (Komponente G)  
30 dennoch eingesetzt werden, werden bevorzugt Verbindungen ausgewählt aus Fe, Zn, Zr und Ca eingesetzt. Die Menge dieser Verbindungen in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beträgt - falls diese Verbindungen überhaupt vorliegen - im allgemeinen 0,01 bis 100 g/l, bevorzugt 0,1 bis 50 g/l, besonders bevorzugt 1 bis 20 g/l.

#### *Komponente H*

Neben einer oder mehreren der aufgeführten Komponenten D bis G können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. Geeignete Hilfs- und Zusatzstoffe sind unter anderem Leitfähigkeitspigmente oder leitfähige Füllstoffe z.B. Eisenphosphid, Vanadiumcarbid, Titannitrid, Ruß, Graphit, Molybdändisulfid oder mit Zinn oder Antimon dotiertes Bariumsulfat, wobei Eisenphosphid bevorzugt ist. Solche Leitfähigkeitspigmente oder leitfähige Füllstoffe werden den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Verbesserung der Schweißbarkeit der zu behandelnden Metalloberflächen oder zur Verbesserung einer nachfolgenden Beschichtung mit Elektrotauchlacken zugesetzt. Des weiteren können Kieselsäure-Suspensionen - insbesondere bei einer Verwendung der Zusammensetzungen zur Behandlung von Aluminium enthaltenden Oberflächen - eingesetzt werden.

Diese Hilfs- bzw. Zusatzstoffe liegen im allgemeinen in fein verteilter Form vor, d.h. ihre mittleren Teilchendurchmesser betragen im allgemeinen 0,005 bis 5 µm, bevorzugt 0,05 bis 2,5 µm. Die Menge der Hilfs- und Zusatzstoffe beträgt im allgemeinen 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können weiterhin Additive zur Verbesserung des Umformverhaltens enthalten, beispielsweise wachsbasierte Derivate auf Basis von natürlichen oder synthetischen Wachsen, z.B. Wachse basierend auf Acrylsäure, Polyethylen-, Polytetrafluorethylen (PTFE)-Wachse oder Wachlderivate oder Paraffine und ihre Oxidationsprodukte.

In Abhängigkeit von ihrem Anwendungsbereich können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Polymerdispersionen basierend auf Styrol, 4-Hydroxystyrol, Butadien, Acrylsäure, Acrylsäureestern, Acrylsäureamiden, Acrylaten, Methacrylsäure, Methacrylsäureestern, Methacrylsäureamiden, Methacrylaten und Derivaten des Acrylamids enthalten. Weiterhin ist es möglich, daß die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Polyurethandispersionen und Polyesterurethandispersionen oder Polyharnstoffdispersionen enthalten.

Eine weitere Gruppe von Verbindungen, die in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen vorliegen können sind Polyethylenglycole, Polypropylenglycole, Copolymerisate des Ethylenoxids und Copolymerisate des Propylenoxids.

Werden die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in Pulverlacken eingesetzt, so können sie zusätzlich Epoxidharze und/oder Kondensationsharze des Formaldehyds mit Phenol, Harnstoff, Melamin, Phenolsulfonsäure oder Naphthalinsulfonsäure enthalten.

- 5 Bei Einsatz der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in Rostumwandlern können diese zusätzlich Polyvinylbutyral enthalten.

In Abhängigkeit von der genauen Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthaltend die Komponente A können diese in allen Anwendungen,  
10 zur Behandlung von Metalloberflächen, insbesondere in solchen Anwendungen, in denen die Korrosion von Metalloberflächen ein Problem darstellen kann, eingesetzt werden. Solche Anwendungen sind beispielsweise Entlackung, Metallbeizen, Elektropolieren, chemisches Entgraten, chemische und elektrochemische Metallabscheidung (insbesondere von Cu, Ni, Pd, Zn, Co, Mn, Fe, Mg, Sn, Pb, Bi, Ag, Au und ihren Legierungen),  
15 Konversionsschichtbildung (insbesondere No-Rinse-Konversionsschichtbildung, also Verfahren mit verringerter Anzahl von Spüloperationen, beispielsweise auf verzinktem Stahl und Aluminium), Korrosionsschutz (insbesondere auf Kupfer, etwa bei der Leiterplattenherstellung, und auf Stahl), Schmieren und Fetten (insbesondere bei der Kaltumformung). Dabei entspricht die Art der Applikation technisch üblichen Methoden  
20 mit der Ergänzung, daß die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen gemeinsam mit für die entsprechende Anwendung technisch üblichen weiteren Komponenten eingesetzt werden oder daß sie in zusätzlichen Behandlungsschritten mit dem Metall in Kontakt gebracht werden, wie beispielsweise Sprühen, Tauchen, Lackieren oder Elektrolackieren unter Verwendung geeigneter Formulierungen der erfindungsgemäßen korrosions-  
25 inhibierenden Zusammensetzungen wie Lösungen, Emulsionen, Dispersionen, Suspensionen oder Aerosole.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind Zusammensetzungen zur Metallabscheidung enthaltend neben den Komponenten A, B und gegebenenfalls C:

30

- i) mindestens ein Metalloxid und/oder Metallsalz als Komponente I,
- j) gegebenenfalls mindestens einen Komplexbildner als Komponente J,
- k) gegebenenfalls mindestens eine Säure oder ein Alkali- oder Erdalkalimetallsalz der entsprechenden Säure als Komponente K, und
- 35 l) gegebenenfalls weitere Additive als Komponente L.

Diese erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich insbesondere zur Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf Metall- oder Kunststoffoberflächen. Geeignete Metalloberflächen wurden bereits vorstehend genannt. Die Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf Kunststoffoberflächen erfolgt bevorzugt bei der Herstellung von Leiterplatten. Die Abscheidung erfolgt bevorzugt in einem chemischen oder elektrochemischen Verfahren.

### *Komponente I*

Geeignete Metalloxide oder Metallsalze sind die Oxide oder Salze von Metallen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zn, Ni, Cu, Au, Pd, Sn, Co, Mn, Fe, Mg, Pb, Bi und Ag. Die Metalle können dabei in Form des eingesetzten Metalls oder - bei Einsatz verschiedener Metalle - in Form von Legierungen der genannten Metalle untereinander oder mit anderen Metallen abgeschieden werden. Bevorzugte Legierungen sind CuZn, CuSn, CuNi, SnPb, SnAgBiCu, SnAgCu, SnBi, SnAg, SnCu, NiPd, NiP, ZnFe, ZnNi, ZnCo und ZnMn. Die genannten Bestandteile der Legierungen können in beliebigen Konzentrationen in der Legierung enthalten sein. Besonders bevorzugt werden Zn, Cu und Ni sowie Legierungen dieser Metalle mit anderen Metallen oder untereinander abgeschieden. Bei der Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf Kunststoffoberflächen sind Ni und Cu besonders bevorzugt. Neben dem Einsatz als Metalloxid können die Metalle als Metallsalze ausgewählt aus den entsprechenden Sulfaten, Sulfonsäuresalzen, Chloriden, Carbonaten, Sulfamaten, Fluoroboraten, Cyaniden und Acetaten eingesetzt werden.

Die Konzentration der Metallionen in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beträgt im allgemeinen 0,01 bis 100 g/l, bevorzugt 0,1 bis 50 g/l, besonders bevorzugt 2 bis 20 g/l, bezogen auf die Menge des eingesetzten Metalls.

### *Komponente J*

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können gegebenenfalls zusätzlich einen Komplexbildner enthalten. Geeignete Komplexbildner sind z.B. Ethylendiamintetraessig-

säure (EDTA), Ethylendiamin (ED), Zitronensäure sowie Salze der genannten Verbindungen.

#### *Komponente K*

5

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können gegebenenfalls des weiteren mindestens eine Säure oder ein Alkali- oder Erdalkalimetallsalz der entsprechenden Säure bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , Ameisensäure und Essigsäure enthalten. Die Säure wird im allgemeinen in einer Menge von 0,5 bis 700 g/l, bevorzugt 5 bis 200 g/l eingesetzt.

#### *Komponente L*

15

Neben den genannten Komponenten können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weitere Additive enthalten, die je nach Anwendungszweck, abzuscheidendem Metall, Zielsetzung und angewandtem Verfahren unterschiedlich sein können. Geeignete Additive sind 1-(2-Vinylpyridinium)-2-ethylsulfobetain, 1,1-Dimethyl-2-propinyl-1-amin, 1-Pyridinium-2-ethylsulfobetain, 1-Pyridinium-2-hydroxy-3-propylsulfobetain, 1-Pyridinium-3-propylsulfobetain, 2,2'-Dichlordiethylether, 2,5-Dimethyl-3-hexin-2,5-diol, 2-Butin-1,4-diol, 2-Butin-1,4-diolethoxylat, 2-Butin-1,4-diolpropoxylat, 3-(2-Benzothiazolylthio)-1-propansulfonsäure-Na-Salz, 3,3'-Dithio-bis-(1-propansulfonsäure)-Na-Salz, 3-[(Aminomethyl)-thiol]-1-propansulfonsäure, 3-[(Dimethylamino)-thioxomethylthio]-1-propansulfonsäure-Na-Salz, 3-[Ethoxy-thioxomethylthio]-1-propansulfonsäure-K-Salz, 3-Chlor-2-hydroxy-1-propansulfonsäure-Na-Salz, 3-Hexin-2,5-diol, 3-Mercapto-1-propansulfonsäure-Na-Salz, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, 4-Methoxybenzaldehyd, Aldehyde, Alkylphenylpolyethylenoxidsulfopropylether-K-Salze, Alkylpolyethylenoxidsulfopropylether-K-Salze wie beispielsweise Tridecyl/Pentadecylpolyethylenoxidsulfopropylether-K-Salz, Allylsulfonsäure-Na-salz, Amidosulfonsäure, Amin- und Natrium- neutralisierte Phosphorsäureester von Alkylalkoholen, Amincarboxylate, Amino- und Nitrophenole, Aminoalkohole, Aminobenzimidazol, Aminoimidazoline, Aminotriazol, Benzylacetessigsäuremethylester, Benzylaceton, Benzimidazolamine, Benzothiazole, Benzotriazol und seine Derivate, Benzylpyridin-3-carboxylat, Bisphenol A, Borsäureester mit verschiedenen Alkanolaminen wie beispielsweise Borsäurediethanolaminester, Carbonsäuren und ihre Ester, Carboxyethylisothiuroniumbetain, Chinolinderivate, Copolymere aus Ethylen und Acrylsäure, Copolymere aus Imidazol und Epichlorhydrin, Copolymere aus Imidazol, Morpholin und Epichlorhydrin, Copolymere aus N,N'-bis-[3-(dimethylamino)propyl]-

35

harnstoff und 1,1'-Oxybis-[2-chlorethan], Copolymere aus n-Butylacrylat, Acrylsäure und Styrol, Dibenzylsulfoxid, Dicarbonsäuren und ihre Ester, Diethylentriaminpentaessigsäure und davon abgeleitete Salze, Diisobutenylbernsteinsäure, Dinatriummethylenbisdithiocarbamat, Dithiophosphonsäure, Ethylamidossulfonsäure, Ethylendiamintetraessigsäure und davon abgeleitete Salze, Ethylglycindiessigsäure und davon abgeleitete Salze, Ethylhexanoethoxylat, Fettamine und Fettsäureamide, Formaldehyd, Glycerinethoxylat, Guanidinderivate, Harnstoff und seine Derivate, Hydroxyethyliminodiessigsäure und davon abgeleitete Salze, Imidazol, Isopropylamidossulfonsäure, Isopropylamidossulfonylchlorid, Lauryl/Myristyltrimethylammonium-Methosulfat, Laurylpyridiniumchlorid, Maleinsäureamide, Mercaptobenzimidazol, Methylamidossulfonsäure, N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin, N,N-Diethyl-2-propin-1-amin, N,N-Diethyl-4-amino-2-butan-1-ol, N,N-Dimethyl-2-propin-1-amin, N-2-Ethylhexyl-3-aminosulfopropionsäure, N-Allylpyridiniumchlorid, Na-Salz sulfatierter Alkylphenoethoxylate, Natrium-2-ethylhexylsulfat, Nicotinsäure, Nitrilotriessigsäure und davon abgeleitete Salze, Nitrobenzolsulfonsäure-Na-Salz, N-Methallylpyridiniumchlorid, ortho-Chlorbenzaldehyd, Phosphoniumsalze, Phthalsäureamide, Picolinsäure, Polyetheramine, Polyethylenimine, Polyvinylimidazol, Propargylalkohol, Propargylalkoholethoxylat, Propargylalkoholpropoxylat, Propinsulfonsäure-Na-salz, Propiolsäure, Propylendiamintetraessigsäure und davon abgeleitete Salze, Pyrrol, Quaterniertes Polyvinylimidazol, Reaktionsprodukt aus 2-Butin-1,4-diol und Epichlorhydrin, Reaktionsprodukt aus 2-Butin-1,4-diol und Propansulton, Reaktionsprodukt aus Saccharin und Propansulton, Reaktionsprodukt von Alkyl-ethoxylat/propoxylat mit Propansulton, Reaktionsprodukt von Polyethylenimin mit Propansulton, Reaktionsprodukt von  $\beta$ -Naphthol-ethoxylat/propoxylat mit Propansulton, Resorcinethoxylat, Saccharin,  $\beta$ -Naphtholethoxylat,  $\beta$ -Naphtholethoxylatsulfat-Na-Salz, Sulfoniumsalze, Sulfonsäuren wie beispielsweise Methansulfonsäure, Thiodiglykol, Thiodiglykolethoxylat, Thioether, Thioharnstoffe, Thiuramidsulfide, Vinylsulfonsäure-Na-salz, Zimtsäure und ihre Derivate, Zinkphosphate und -silikate, Zirkonphosphate und -silikate, Hypophosphite (z.B. Natriumhypophosphit),  $\text{NaBH}_4$ , Dimethylaminoboran, Diethylaminoboran, Hydrazin, Formaldehyd, Urotropin, Palladiumchlorid, Natriumstannat,  $\text{HF}_x\text{BF}_3$ , Polyethylenglykole mit Molekulargewicht 100 – 1000000 g/mol, Blockcopolymere des Ethylenoxids und Propylenoxids, beispielsweise Pluronic-Marken der Fa. BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rh., und statistische Copolymere des Ethylenoxid und Propylenoxids, insbesondere mit Molekulargewichten im Bereich 100 – 2000 g/mol.

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen gemäß dieser Ausführungsform sind insbesondere Metallabscheidungen auf elektrochemischem oder chemischem Wege möglich. Ob eine elektrochemische oder chemische Abscheidung durchgeführt wird, ist abhängig vom Metall, von der Metalloberfläche sowie von dem gewünschten Ergebnis.

5

*Verfahren zur Behandlung einer Metall- oder Kunststoffoberfläche*

10 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Verfahren zur Behandlung einer Metalloberfläche, wobei die Metalloberfläche mit einem Polymer (Komponente A) in Kontakt gebracht wird, aufgebaut aus:

- aa) mindestens einem Aminogruppen enthaltenden Polymer als Komponente Aa,
- ab) mindestens einer aromatischen Verbindung als Komponente Ab, die ein Phenol  
15 oder ein Chinon ist oder eine phenolische oder chinoide Struktureinheit aufweist, und
- ac) gegebenenfalls einem Aldehyd als Komponente Ac.

Dieses Polymer sowie bevorzugte Ausführungsformen des Polymers und geeignete  
20 Herstellungsverfahren sind bereits vorstehend erwähnt (siehe Komponente A). Geeignete Metalloberflächen sowie bevorzugte Ausführungsformen der Metalloberflächen sind ebenfalls vorstehend erwähnt.

Geeignete Verfahren sind z.B. Entlackung, Metallbeizen, Elektropolieren, chemisches  
25 Entgraten, chemische und elektrochemische Metallabscheidung, Konversionsschichtbildung (insbesondere No-Rinse-Konversionsschichtbildung), Korrosionsschutz (insbesondere auf Kupfer, etwa bei der Leiterplattenherstellung, und auf Stahl), Schmieren und Fetten (insbesondere bei der Kaltumformung).

30 Das Polymer kann in dem erfindungsgemäßen Verfahren in Lösung, Emulsion, Suspension oder Aerosol vorliegen. Bevorzugt liegt das Polymer (Komponente A) in einer der vorstehend genannten erfindungsgemäßen Zusammensetzungen vor.

Die Art der Applikation entspricht technisch üblichen Methoden mit der Ergänzung, daß  
35 die erfindungsgemäß eingesetzten Polymere (Komponente A) gemeinsam mit für die entsprechende Anwendung technisch üblichen weiteren Komponenten eingesetzt werden

oder daß sie in zusätzlichen Behandlungsschritten mit dem Metall in Kontakt gebracht werden, wie beispielsweise Sprühen, Tauchen, Lackieren oder Elektrolackieren unter Verwendung geeigneter Formulierungen der Polymere.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Metalloberfläche mit einer Zusammensetzung in Kontakt gebracht, die die Komponenten A, B und gegebenenfalls C aufweist, oder mit einer Zusammensetzung, die neben den Komponenten A, B und gegebenenfalls C als weitere Komponenten die Komponenten D und/oder E und/oder F und/oder G und/oder H aufweist. Geeignete Komponenten B bis H  
10 sind vorstehend aufgeführt. In dieser bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird bevorzugt ein Beizen oder eine Passivierung, insbesondere eine Phosphatierung der Metalloberfläche vorgenommen. Geeignete Verfahrensschritte und Vorrichtungen zur Passivierung, insbesondere Phosphatierung bzw. zum Beizen von Metalloberflächen sind dem Fachmann bekannt.

15 Im allgemeinen erfolgt die Behandlung der Metalloberflächen, insbesondere eine Passivierung, besonders bevorzugt eine Phosphatierung oder Beizen, durch Aufsprühen einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung auf die Metalloberfläche oder Tauchen der Metalloberfläche in eine erfindungsgemäße Zusammensetzung, in Abhängigkeit von der  
20 Zahl, Größe und Form der zu behandelnden Teile.

Wird eine Phosphatierung von Metallbändern durchgeführt, so können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthaltend Phosphorsäure als Komponente E durch ein „roll-on“- oder "dry-in-place"- oder "no-rinse"-Verfahren aufgebracht werden,  
25 wobei die erfindungsgemäße Phosphatierzusammensetzung auf das Metallband aufgebracht wird und ohne Spülen getrocknet wird, wobei sich ein Polymerfilm ausbildet.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Verfahren umfassend die  
30 Schritte:

- a) gegebenenfalls Reinigung der Metalloberfläche zur Entfernung von Ölen, Fetten und Schmutz,
- b) gegebenenfalls Waschen mit Wasser,
- c) gegebenenfalls Pickling, um Rost oder andere Oxide zu Entfernen, gegebenenfalls in  
35 Anwesenheit des erfindungsgemäß eingesetzten Polymers (Komponente A),
- d) gegebenenfalls Waschen mit Wasser,



- e) Behandlung der Metalloberfläche in Anwesenheit des erfindungsgemäß eingesetzten Polymers (Komponente A),
- f) gegebenenfalls Waschen mit Wasser,
- g) gegebenenfalls Nachbehandlung, gegebenenfalls in Anwesenheit des erfindungsgemäß eingesetzten Polymers (Komponente A).

Die Behandlung der Metalloberfläche in Schritt e) kann dabei eine Passivierung, insbesondere Phosphatierung, nach dem Fachmann bekannten Verfahren sein. Dabei wird auf dem Metall eine Schutzschicht, ein Film oder eine Imprägnierung aufgebracht. Wird in Schritt e) eine Phosphatierung durchgeführt, ist eine Nachbehandlung der Metalloberfläche in Schritt g) mit passivierenden Zusätzen möglich.

Das Waschen mit Wasser erfolgt zwischen den einzelnen Verfahrensschritten, um eine Verunreinigung der für den jeweils folgenden Schritt erforderlichen Lösung mit Komponenten der in dem vorhergegangenen Schritt eingesetzten Lösung zu vermeiden. Es ist jedoch auch denkbar, das erfindungsgemäße Verfahren als „no rinse Verfahren“ durchzuführen, das heißt, ohne die Schritte b), d) und f).

Die Schritte des Reinigens (Schritt a)) und der Behandlung der Metalloberfläche in Anwesenheit des erfindungsgemäß eingesetzten Polymers (Komponente A), bevorzugt des Passivierens (Schritt e)) können auch in einem Schritt ausgeführt werden, d.h. mit einer Formulierung, die neben den üblichen Reinigungsmitteln auch die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält.

Im Anschluß an die Verfahrensschritte a) bis g) kann die Metalloberfläche mit einem Lack versehen werden. Die Lackierung erfolgt ebenfalls nach dem Fachmann bekannten Verfahren.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf einer Metalloberfläche, wobei die Metalloberfläche mit einer Zusammensetzung in Kontakt gebracht wird, die die Komponenten A, B und gegebenenfalls C enthält, oder mit einer Zusammensetzung, die zusätzlich zu den Komponenten A, B und gegebenenfalls C als weitere Komponenten die Komponenten I, gegebenenfalls J, gegebenenfalls K und gegebenenfalls L enthält. Geeignete Komponenten A, B, C, I, J, K, L sind bereits vorstehend erwähnt.

Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf einer Kunststoffoberfläche, wobei die Kunststoffoberfläche mit einem Polymer (Komponente A) in Kontakt gebracht wird, aufgebaut aus

- aa) mindestens einem Aminogruppen enthaltenden Polymer als Komponente Aa,
- ab) mindestens einer aromatischen Verbindung als Komponente Ab, die ein Phenol oder Chinon ist oder eine phenolische oder chinoide Struktureinheit aufweist,
- ac) gegebenenfalls einem Aldehyd als Komponente Ac.

- 10 Bevorzugt wird die Kunststoffoberfläche in dem erfindungsgemäßen Verfahren mit einer Zusammensetzung in Kontakt gebracht wird, die die Komponenten A, B und gegebenenfalls C enthält, oder mit einer Zusammensetzung, die zusätzlich zu den Komponenten A, B und gegebenenfalls C als weitere Komponenten die Komponenten I, gegebenenfalls J, gegebenenfalls K und gegebenenfalls L enthält. Geeignete Komponenten
- 15 A, B, C, I, J, K, L sind bereits vorstehend erwähnt.

- Eine Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf einer Kunststoffoberfläche wird im allgemeinen bei einer Kunststoffmetallisierung insbesondere bei der Herstellung
- 20 von Leiterplatten durchgeführt.

- Die Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf Metall- oder Kunststoffoberflächen erfolgt in den erfindungsgemäßen Verfahren in einer besonders
- 25 bevorzugten Ausführungsform jeweils chemisch oder elektrochemisch. Solche Verfahren sind dem Fachmann bekannt. Besonders bevorzugt erfolgt in dem erfindungsgemäßen Verfahren eine chemische oder elektrochemische Goldabscheidung, chemische oder elektrochemische Kupferabscheidung, chemische oder elektrochemische Nickelabscheidung, chemische Palladiumabscheidung, elektrochemische Zinkabscheidung,
- 30 elektrochemische Zinnabscheidung. Die genannten Verfahren schließen neben der Abscheidung der genannten Metalle auch deren Legierungen mit anderen Elementen ein; dabei sind besonders bevorzugt CuZn, CuSn, CuNi, SnPb, SnAgBiCu, SnAgCu, SnBi, SnAg, SnCu, NiPd, NiP, ZnFe, ZnNi, ZnCo, ZnMn, wobei die genannten Bestandteile der Legierung in beliebiger Konzentration in der Legierung enthalten sein können.

Erfindungsgemäß sind auch Verfahren, bei denen leitfähige Polymere abgeschieden werden, wobei diese im weitesten Sinn als Metalle angesehen werden. Ein derartiges leitfähiges Polymer ist Polypyrrol.

5

Weitere Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind z.B. Reinigungs-, Ätz-, Glänz- und Picklingverfahren, bei denen neben dem erfindungsgemäßen Einsatz der Komponente A gleichzeitig Säuren, Oxidationsmittel und Korrosionsinhibitoren sowie gelöste Metallsalze eingesetzt werden, sowie Verfahren zur Herstellung von Leiterplatten bei denen Zusammensetzungen enthaltend die Komponente A sowohl bei der Metallisierung der Leiterplatte einschließlich der darin enthaltenen Bohrungen wie auch zur Oberflächenbehandlung der Leiterplatte eingesetzt werden kann. Zusammensetzungen enthaltend die Komponente A können einerseits bei der Oberflächenbehandlung von auf der Leiterplatte vorliegenden Metallen eingesetzt werden, etwa mit dem Ziel des Korrosionsschutzes oder bei der Verbesserung der Lötbarkeit, wie auch in Verfahren, bei denen nicht leitende Oberflächen im Rahmen der Metallabscheidung mit den erfindungsgemäß eingesetzten Zusammensetzungen enthaltend die Komponente A behandelt werden, etwa mit dem Ziel der Durchkontaktierung von Leiterplatten.

20 Neben dem Einsatz des erfindungsgemäß eingesetzten Polymers (Komponente A) in den genannten Verfahren, insbesondere zum Beizen bzw. Passivieren, insbesondere Phosphatieren von Metalloberflächen oder zur Abscheidung von Metallen auf Metall- oder Kunststoffoberflächen ist es möglich, die erfindungsgemäß eingesetzten Polymere (Komponente A) überall dort zuzusetzen, wo Korrosionsschutz erwünscht ist.

25

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist die Verwendung von Polymeren (Komponente A) aufgebaut aus

- aa) mindestens einem Aminogruppen enthaltenden Polymer als Komponente Aa,
  - ab) mindestens einer aromatischen Verbindung als Komponente Ab, die ein Phenol oder Chinon ist oder eine phenolische oder chinoide Struktureinheit aufweist und
  - 30 ac) gegebenenfalls einem Aldehyd als Komponente Ac
- zur Behandlung von Metall. Bevorzugt werden die Polymere (Komponente A) zur Korrosionsinhibierung von Metalloberflächen eingesetzt.

Bevorzugt eingesetzte Polymere sowie geeignete Metalloberflächen und geeignete Verfahren zur Korrosionsinhibierung bzw. Verfahren, in denen die genannten Polymere verwendet werden können, wurden bereits vorstehend genannt.

5

Eine weitere bevorzugte Verwendung betrifft die Verwendung von Polymeren aufgebaut aus

aa) mindestens einem Aminogruppen enthaltenden Polymer als Komponente Aa,

ab) mindestens einer aromatischen Verbindung als Komponente Ab, die ein Phenol oder  
10 ein Chinon ist oder eine phenolische oder chinoide Struktureinheit aufweist,

ac) gegebenenfalls einem Aldehyd als Komponente Ac

zur Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf einer Kunststoffoberfläche.

15 Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Polymeren (Komponente A) handelt es sich um Polymere, die durch Umsetzung mindestens eines Aminogruppen enthaltenden Polymers mit einer aromatischen Verbindung und gegebenenfalls einem Aldehyd erhalten werden. Als Aminogruppen enthaltende Polymere sind wie bereits vorstehend unter Komponente Aa erwähnt, unter anderem Polyvinylamin, Polyvinylformamid und Polylysin sowie  
20 Copolymere enthaltend als Wiederholungseinheiten Vinylamin, Vinylformamid und Lysin geeignet. Die Umsetzungsprodukte dieser Aminogruppen enthaltenden Polymere mit einer aromatischen Verbindung, die ein Phenol oder Chinon ist oder eine phenolische oder chinoide Struktureinheit aufweist, insbesondere mit Benzochinon im Sinne einer Michael-Reaktion (R1), oder mit Phenol oder Brenzkatechin in Anwesenheit eines Aldehyds im  
25 Sinne einer Mannich-Reaktion (R2), sind aus dem Stand der Technik nicht bekannt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind daher Polymere aufgebaut aus

a) mindestens einem Polymer oder Copolymer aufgebaut aus mindestens einer Wiederholungseinheit ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinylamin,

30 Vinylformamid und Lysin als Komponente A'a,

b) Benzochinon, Phenol oder Brenzkatechin als Komponente A'b und

c) gegebenenfalls einem Aldehyd als Komponente A'c.

Geeignete Aldehyde sind bereits vorstehend unter Komponente Ac aufgeführt. Geeignete  
35 Herstellungsverfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere sind ebenfalls bereits vorstehend aufgeführt.

Diese Polymere sind besonders zum Einsatz in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sowie in den erfindungsgemäßen Verfahren zur Behandlung von Metall- oder Kunststoffoberflächen, bevorzugt zur Behandlung von Metalloberflächen, und zur Verwendung zur zur Behandlung von Metall- oder Kunststoffoberflächen, bevorzugt zur Korrosionsinhibierung von Metalloberflächen geeignet.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung zusätzlich.

## Beispiele

### Beispiele zur Herstellung von Komponente A

#### Beispiele A1–A3

Zu N1 Teilen einer wäßrigen Polyvinylaminlösung (Polymer in entsalzter Form zu 11,15% in Wasser gelöst, K-Wert)\* des Polymers 36, hergestellt durch Hydrolyse aus Polyvinylformamid, Hydrolysegrad dabei 96,2% entsprechend 243,5 mmol Amin je 100 g Polymer) werden N2 Teile Brenzkatechin und anschließend N3 Teile einer 37%igen wäßrigen Formaldehydlösung gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 1 h auf 60 °C erwärmt und nach Abkühlen als Komponente A verwendet.

)\* Der K- Wert ist die Fikentscher-Konstante zur Kennzeichnung des mittleren Molekulargewichts, vgl. H.-G. Elias, Makromoleküle Bd. 1, 5. Auflage, Hüthig & Wepf Verlag, Basel 1990, Seite 99.

Anteil	Beispiel A1	Beispiel A2	Beispiel A3
N1	208.3 g	188.3 g	282.5 g
N2	0.55 g	0.022 g	0.003 g
N3	0.41 g	0.016 g	0.002 g

#### Beispiel A4

Zu einer Lösung von 32 g Polylysin in 62.7 g Wasser werden 0,275 g Brenzkatechin gegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf 60-70°C erwärmt und mit 0,203 g einer wäßrigen Formaldehyd-Lösung (37 Gew.%) versetzt. Nach Abkühlen wird das Reaktionsprodukt als Komponente A verwendet.

#### 5 Beispiel A5

In eine Mischung aus 50 g Polyethylenimin (Lupasol PR 8515 der Fa. BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen am Rhein) und 100 g Wasser werden unter Kühlen 0,081 g p-Benzochinon eingetragen. Das Reaktionsprodukt wird als Komponente A verwendet.

#### 10 Beispiele A6-A9

In eine Mischung aus N4 Teilen Polymer und 100 g Wasser werden unter Kühlen 0,083 g Brenzkatechin eingetragen. Bei Raumtemperatur wird mit 0,203 g einer wäßrigen Formaldehyd-Lösung (37 Gew.%) versetzt und anschließend auf 60-70°C erwärmt. Nach Abkühlen wird das Reaktionsprodukt als Komponente A verwendet.

	Beispiel A6	Beispiel A7	Beispiel A8	Beispiel A9
N4	150 g Polyethylenimin (Lupasol PR 8515 der Fa. BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen am Rhein)	154 g Polyvinylamin	Mischung aus 100 g Poly(vinylamin-co-vinylformamid) und 20 g Polyvinylformamid	Mischung aus 546 g Polylysin und 150 g Wasser

### **Beispiele für erfindungsgemäße Verfahren**

#### Beispiele B1-B4

Stahlbleche, die mit Zink galvanisch beschichtet sind, werden durch 60 sec Tauchen bei 50°C mit folgenden Formulierungen behandelt:

	Beispiel B1	Beispiel B2	Beispiel B3	Beispiel B4
Reaktionsprodukt aus Beispiel A1	60	60		
Reaktionsprodukt aus Beispiel A2			50	
Reaktionsprodukt aus Beispiel A6				40
MgCl <sub>2</sub>	8.5			
Na-acetat	45	8,5		
Na-formiat	80	64		
Salpetersäure 65%		40 mL/L		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			5.5	
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>			16	
NaNO <sub>3</sub>				50
Ameisensäure				75
Essigsäure				16

Die Zahlen in der Tabelle bezeichnen die Konzentration des jeweiligen Stoffs in Wasser in g/L, wenn nicht anders angegeben.

#### Beispiele B5–B8

- 5 Analog zu B1–B4, jedoch mit Stahlblechen, die mit ZnFe (10 Gew.% Fe-Anteil) galvanisch beschichtet sind.

#### Beispiel B9

Aluminiumblech wird bei einer Stromdichte von 15 A/dm<sup>2</sup> und 100°C in einer Lösung folgender Zusammensetzung anodisiert:

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 70 Gew.%, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 Gew.%, HNO<sub>3</sub> 4 Gew.%, Borsäure 0.5 Gew.%, NH<sub>5</sub>F<sub>2</sub> 16 Gew.%, Reaktionsprodukt aus Beispiel (A2) 9.5 Gew.%.

#### Beispiel B10

5 Gußeisen wird 15 s bei Raumtemperatur in eine Lösung getaucht bestehend aus 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 30 Gew.% des Reaktionsprodukt aus Beispiel A5.

#### Beispiel B11

10 100 g einer Polymerdispersion (30% Feststoffgehalt bestehend aus einem Copolymer der Zusammensetzung 47 Gew.% n-Butylacrylat, 50 Gew.% Styrol, 3 Gew.% Acrylsäure) werden mit 100 g Wasser und 2 g des Reaktionsprodukts aus Beispiel A1 gemischt und zum Lackieren eines verzinkten und mit HNO<sub>3</sub> (0.05 Gew.%) passivierten Stahlblechs verwendet.

#### Beispiel B12: Elektrochemische Zinklegierungsabscheidung

15 Zur elektrochemischen Abscheidung einer Legierungsschicht aus Zink und eines weiteren Metalls M bei 40°C und einer Stromdichte von 1.5 A/dm<sup>2</sup> werden galvanische Bäder folgender Zusammensetzung eingesetzt.

10 g/L Zink, als Zinkoxid

2 g/L Metall M, als Sulfat

100 g/L Natriumhydroxid

15 15 g/L carboxymethyliertes Polyethylenimin, Na-Salz, aus Beispiel 1

20 5 g/L Polyethylenimin Lugalvan ® G20 der Fa. BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rh.

5 g/L Reaktionsprodukt aus Beispiel A3

1 g/L Pyridiniumpropylsulfobetain

Das Metall M ist wahlweise Kobalt, Eisen, Nickel oder Mangan.



Anwendungstests B1–B12

Die Produkte der Beispiel B1 bis B11 werden im Salzsprühtest geprüft und weisen Standzeiten auf, die 5–30% höher liegen, als bei vergleichbaren Verfahren, in denen die Polymere C nicht zur Anwendung kommen.

5 Plättchentest

Die Verbindungen A1 bis A9 werden zu je 1 g in 99 g einer wäßrigen Lösung eingetragen, die 0,04 molar an NaCl ist. In die Lösung werden Plättchen bekannter Masse aus Stahl 1.0037 gelegt und für 7 Tage darin gelagert. Anschließend werden die Plättchen von anhaftendem Rost befreit, gespült, getrocknet und gewogen. Die Inhibierungseffizienz der

- 10 Stoffe A1 bis A9 wird errechnet aus dem Masseverlust  $\Delta m_{\text{Probe}}$  bei der Lagerung in Bezug und dem Masseverlust beim Lagerung ohne Inhibitor  $\Delta m_0$ . Es gilt

$$E = (\Delta m_0 - \Delta m_{\text{Probe}}) / \Delta m_0$$

Für die Verbindungen A1 bis A9 ist  $E = 5\text{--}50\%$ .

15 Phosphatierungstest

Jede der Substanzen A1 bis A9 wird in folgendem Test als Prüfsubstanz eingesetzt:

Phosphatierungslösung A: 25 g Phosphorsäure(85%), 10 g Na-Acetat, 5 g Prüfsubstanz, Wasser 960 g

- 20 Phosphatierungslösung B: 25 g Phosphorsäure(85%), 10 g Na-Acetat, 15 g Prüfsubstanz, Wasser 950 g

Phosphatierungslösung C: 25 g Phosphorsäure(85%), 10 g Na-Acetat, 45 g Prüfsubstanz, Wasser 920 g

- 25 Phosphatierungslösung D (Vergleichsversuch): 25 g Phosphorsäure(85%), 10 g Na-Acetat, Wasser 965 g

- 30 Je 7 Stahlbleche werden wie folgt behandelt: (1) Stahlblech reinigen // (2) spülen unter fließendem Wasser (20 sec) // (3) eintauchen in Phosphatierungslösung bei 90°C // (4) spülen unter fließendem Wasser (20 sec) // (5) trockenblasen // (6) 1 Woche an Luft (23°C, 50% Luftfeuchte) lagern.

Blech 1: 1 min in Lsg A

Blech 2: 25 min in Lsg A

Blech 3: 5 min in Lsg B

Blech 4: 1 min in Lsg C

Blech 5: 25 min in Lsg C

5 Blech 6: 1 min in Lsg D

Blech 7: 25 min in Lsg D

Bei allen Substanzen A1 bis A9 weisen die Bleche 1–5 signifikant weniger Rost auf als die Bleche 6 und 7.

### Patentansprüche

5

#### 1. Zusammensetzung zur Behandlung von Metalloberflächen enthaltend

##### a) mindestens ein Polymer als Komponente A aufgebaut aus

10

aa) mindestens einem Aminogruppen enthaltenden Polymer als Komponente Aa,

ab) mindestens einer aromatischen Verbindung als Komponente Ab, die ein Phenol oder ein Chinon ist oder eine phenolische oder chinoide Struktureinheit aufweist,

ac) gegebenenfalls einem Aldehyd als Komponente Ac;

15

b) Wasser oder ein anderes Lösungsmittel, das geeignet ist, das Polymer (Komponente A) zu lösen, zu dispergieren, suspendieren oder zu emulgieren als Komponente B;

20

c) gegebenenfalls oberflächenaktive Verbindungen, Dispergiermittel, Suspendiermittel und/oder Emulgiermittel als Komponente C.

#### 2. Zusammensetzung zur Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf Kunststoffoberflächen enthaltend:

25

##### a) mindestens ein Polymer als Komponente A aufgebaut aus

aa) mindestens einem Aminogruppen enthaltenden Polymer als Komponente Aa;

ab) mindestens einer aromatischen Verbindung als Komponente Ab, die ein Phenol oder Chinon ist oder eine phenolische oder chinoide Struktureinheit aufweist;

30

ac) gegebenenfalls einem Aldehyd als Komponente Ac;

b) Wasser oder ein anderes Lösungsmittel, das geeignet ist, das Polymer (Komponente A) zu lösen oder zu dispergieren, suspendieren oder zu emulgieren als Komponente B;

35

c) gegebenenfalls oberflächenaktive Verbindungen, Dispergiermittel, Suspendiermittel und/oder Emulgiermittel als Komponente C.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 enthaltend zusätzlich zu den Komponenten A, B und gegebenenfalls C

5

d) mindestens ein Salz, eine Säure oder eine Base basierend auf Übergangsmetallkationen, Übergangsmetalloxoanionen, Fluorometallaten oder Lantanoiden als Komponente D,

und/oder

10

e) mindestens eine Säure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphorsäure, Schwefelsäure, Sulfonsäuren, Salpetersäure, Flußsäure und Salzsäure als Komponente E,

und/oder

f) mindestens einen weiteren Korrosionsinhibitor als Komponente F,

15

und/oder

g) Verbindungen des Ce, Ni, Co, V, Fe, Zn, Zr, Ca, Mn, Mo, W, Cr und/oder Bi als Komponente G,

und/oder

h) weitere Hilfs- und Zusatzstoffe als Komponente H.

20

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2 enthaltend neben den Komponenten A, B und gegebenenfalls C:

i) mindestens ein Metalloxid und/oder Metallsalz als Komponente I,

j) gegebenenfalls mindestens einen Komplexbildner als Komponente J,

25

k) gegebenenfalls mindestens eine Säure oder ein Alkali- oder Erdalkalimetallsalz der entsprechenden Säure als Komponente K,

l) gegebenenfalls weitere Additive als Komponente L.

5. Verfahren zur Behandlung einer Metalloberfläche, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberfläche mit einem Polymer (Komponente A) in Kontakt gebracht wird, aufgebaut aus

30

aa) mindestens einem Aminogruppen enthaltenden Polymer als Komponente Aa,

ab) mindestens einer aromatischen Verbindung als Komponente Ab, die ein Phenol oder Chinon ist oder eine phenolische oder chinoide Struktureinheit aufweist,

35

ac) gegebenenfalls einem Aldehyd als Komponente Ac.

- 5 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberfläche mit einer Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 oder 3 in Kontakt gebracht wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6 umfassend die Schritte:
- a) gegebenenfalls Reinigung der Metalloberfläche zur Entfernung von Ölen, Fetten und Schmutz,
  - 10 b) gegebenenfalls Waschen mit Wasser,
  - c) gegebenenfalls Pickling, um Rost oder andere Oxide zu Entfernen, gegebenenfalls in Anwesenheit des erfindungsgemäß eingesetzten Polymers (Komponente A),
  - d) gegebenenfalls Waschen mit Wasser,
  - 15 e) Behandlung der Metalloberfläche in Anwesenheit des erfindungsgemäß eingesetzten Polymers (Komponente A),
  - f) gegebenenfalls Waschen mit Wasser,
  - g) gegebenenfalls Nachbehandlung, gegebenenfalls in Anwesenheit des erfindungsgemäß eingesetzten Polymers (Komponente A).
- 20 8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberfläche mit einer Zusammensetzung gemäß Anspruch 2 oder 4 in Kontakt gebracht wird.
9. Verfahren zur Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf einer
- 25 Kunststoffoberfläche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffoberfläche mit einem Polymer (Komponente A) in Kontakt gebracht wird, aufgebaut aus
- aa) mindestens einem Aminogruppen enthaltenden Polymer als Komponente Aa,
  - ab) mindestens einer aromatischen Verbindung als Komponente Ab, die ein Phenol oder Chinon ist oder eine phenolische oder chinoide Struktureinheit aufweist,
  - 30 ac) gegebenenfalls einem Aldehyd als Komponente Ac.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffoberfläche mit einer Zusammensetzung gemäß Anspruch 2 oder 4 in Kontakt gebracht wird.

11. Verfahren nach Anspruch 8 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß eine chemische oder elektrochemische Metallabscheidung durchgeführt wird.
- 5 12. Verwendung von Polymeren aufgebaut aus  
aa) mindestens einem Aminogruppen enthaltenden Polymer als Komponente Aa,  
ab) mindestens einer aromatischen Verbindung als Komponente Ab, die ein Phenol  
oder ein Chinon ist oder eine phenolische oder chinoide Struktureinheit  
aufweist,  
10 ac) gegebenenfalls einem Aldehyd als Komponente Ac  
zur Behandlung von Metalloberflächen.
13. Verwendung von Polymeren aufgebaut aus  
aa) mindestens einem Aminogruppen enthaltenden Polymer als Komponente Aa,  
15 ab) mindestens einer aromatischen Verbindung als Komponente Ab, die ein Phenol  
oder ein Chinon ist oder eine phenolische oder chinoide Struktureinheit  
aufweist,  
ac) gegebenenfalls einem Aldehyd als Komponente Ac  
zur Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf einer  
20 Kunststoffoberfläche.
14. Polymere aufgebaut aus  
a) mindestens einem Polymer oder Copolymer aufgebaut aus mindestens einer  
Wiederholungseinheit ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinylamin,  
25 Vinylformamid und Lysin als Komponente A'a,  
b) Benzochinon, Phenol oder Brenzkatechin als Komponente A'b, und  
c) gegebenenfalls einem Aldehyd als Komponente A'c.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In **nal Application No**  
**PCT/EP** **14786**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C23C22/05 C23C18/31 C23C18/48 C23C22/06 C25D11/08  
C09D125/08 C25D3/56 C08G8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C23C C25D C09D C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 48264 A (HONDA TAKUMI ;SAKO RYOSUKE (JP); UENO KEIICHI (JP); HENKEL CORP (U) 5 July 2001 (2001-07-05) abstract page 3, line 26 -page 8, line 4 page 9, line 15 - line 31 page 11, line 8 - line 25 page 13, line 3 page 19	1-8,12
X	DE 196 21 184 A (HENKEL KGAA) 4 December 1997 (1997-12-04) page 3, line 36 - line 54; examples 3-6 page 6 -page 8; examples A-D page 10 -page 11	1-8,12
	----	
	---/---	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 July 2003

Date of mailing of the international search report

08.08.03

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hintermaier, F

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No  
PCT/EP/14786

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 100 10 758 A (HENKEL KGAA) 6 September 2001 (2001-09-06) cited in the application the whole document ----	1-8,12
X	US 4 978 399 A (KODAMA KENJI ET AL) 18 December 1990 (1990-12-18) abstract column 19 -column 28; example 9; table 2 ----	1-8,12
A	US 5 494 535 A (KELLER HARALD ET AL) 27 February 1996 (1996-02-27) column 1, line 17 -column 2, line 48 ----	
A	DE 31 21 015 A (BLASBERG GMBH & CO KG FRIEDR) 16 December 1982 (1982-12-16) abstract page 10, line 6 - line 9 page 11, line 5 - line 15 examples 1-7 ----	9-11,13
A	EP 0 250 867 A (IBM) 7 January 1988 (1988-01-07) column 1 -column 2; example 4 ----	9-11,13
A	US 4 199 417 A (BORRUSO MARIANO) 22 April 1980 (1980-04-22) abstract column 3, line 17 - line 25; examples 1-5 ----	9-11,13
A	EP 0 649 918 A (ROHCO INC MCGEAN) 26 April 1995 (1995-04-26) abstract page 6, line 21 -page 7, line 34 examples 1-11 ----	9-11,13
A	US 3 386 898 A (RUSHMERE JOHN D) 4 June 1968 (1968-06-04) the whole document ----	9-11,13
X	US 5 478 463 A (BROWNAWELL DARRELL W ET AL) 26 December 1995 (1995-12-26) abstract column 13, line 56 - line 67 column 16, line 59 - line 67 ----	14
X	US 5 134 176 A (SHU PAUL) 28 July 1992 (1992-07-28) abstract column 4, line 22 -column 5, line 7 column 7, line 54 - line 64 ----	14
X	EP 0 736 770 A (ANDA BIOLOG SA) 9 October 1996 (1996-10-09) page 7, line 1 - line 3 ----	14
	----- -/--	



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 14786

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 705 537 A (HARTMAN JR JOHN J ET AL) 6 January 1998 (1998-01-06) abstract column 1, line 40 - line 61 ---	14
A	US 4 181 787 A (ENGLIN BORIS ET AL) 1 January 1980 (1980-01-01) abstract; example 40 -----	14

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/14786

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C23C22/05 C23C18/31 C23C18/48 C23C22/06 C25D11/08 C09D125/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK C25D3/56 C08G8/10

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C23C C25D C09D C08G

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>WO 01 48264 A (HONDA TAKUMI ;SAKO RYOSUKE (JP); UENO KEIICHI (JP); HENKEL CORP (U) 5. Juli 2001 (2001-07-05) <b>Zusammenfassung</b> Seite 3, Zeile 26 - Seite 8, Zeile 4 Seite 9, Zeile 15 - Zeile 31 Seite 11, Zeile 8 - Zeile 25 Seite 13, Zeile 3 Seite 19</p> <p style="text-align: center;">--- -/-</p>	1-8, 12

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. Juli 2003 (2003-25-07)

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08. August 2003 (2003-08-08)

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Telefaxnr.

Bevollmächtigter Bediensteter

Hintermaier, F

Telefonnr.

## C (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 196 21 184 A (HENKEL KGAA) 4. Dezember 1997 (1997-12-04) <b>Seite 3, Zeile 36 - Zeile 54; Beispielen 3-6</b> <b>Seite 6 - Seite 8; Beispielen A-D</b> <b>Seite 10 Seite 11</b> ----	1-8,12
X	DE 100 10 758 A (HENKEL KGAA) 6. September 2001 (2001-09-06) <b>In Der Anmeldung Erwahrt</b> <b>Das Ganze Dokument</b> ----	1-8,12
X	US 4 978 399 A (KODAMA KENJI ET AL) 18. Dezember 1990 (1990-12-18) <b>Zusammenfassung</b> <b>Spalte 19 - Spalte 28; Beispiele 9; Tabelle 2</b> ----	1-8,12
A	US 5 494 535 A (KELLER HARALD ET AL) 27. Februar 1996 (1996-02-27) <b>Spalte 1, Zeile 17 - Spalte 2, Zeile 48</b> ----	
A	DE 31 21 015 A (BLASBERG GMBH & CO KG FRIEDR) 16. Dezember 1982 (1982-12-16) <b>Zusammenfassung</b> <b>Zeile 10, Zeile 6 - Zeile 9</b> <b>Zeile 11, Zeile 5 - Zeile 15</b> <b>Beispielen 1-7</b> ----	9-11,13
A	EP 0 250 867 A (IBM) 7. Januar 1988 (1988-01-07) <b>Spalte 1 - Spalte 2; Beispiele 4</b> ----	9-11,13
A	US 4 199 417 A (BORRUSO MARIANO) 22. April 1980 (1980-04-22) <b>Zusammenfassung</b> <b>Spalte 3, Zeile 17 - Zeile 25; Beispielen 1-5</b> ----	9-11,13
A	EP 0 649 918 A (ROHCO INC MCGEAN) 26. April 1995 (1995-04-26) <b>Zusammenfassung</b> <b>Seite 6, Zeile 21 - Seite 7, Zeile 34</b> <b>Beispielen 1-11</b> ----	9-11,13
A	US 3 386 898 A (RUSHMERE JOHN D) 4. Juni 1968 (1968-06-04) <b>Das Ganze Dokument</b> ----	9-11,13
X	US 5 478 463 A (BROWNAWELL DARRELL W ET AL) 26. Dezember 1995 (1995-12-26) <b>Zusammenfassung</b> <b>Spalte 13, Zeile 56 - Zeile 67</b> <b>Spalte 16, Zeile 59 - Zeile 67</b> ----- -/-	14

## C (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 134 176 A (SHU PAUL) 28. Juli 1992 (1992-07-28) Zusammenfassung Spalte 4, Zeile 22 – Spalte 5, Zeile 7 Spalte 7, Zeile 54 – Zeile 64 ---	14
X	EP 0 736 770 A (ANDA BIOLOG SA) 9. Oktober 1996 (1996-10-09) Seite 7, Zeile 1 – Zeile 3 ---	14
X	US 5 705 537 A (HARTMAN JR JOHN J ET AL) 6. Januar 1998 (1998-01-06) Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 40 – Zeile 61 ---	14
A	US 4 181 787 A (ENGLIN BORIS ET AL) 1. Januar 1980 (1980-01-01) Zusammenfassung; Beispiele 40 -----	14